

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 昭62-39628

⑮ Int. Cl.⁴

C 08 G 65/44

識別記号

MQZ

庁内整理番号

8016-4J

⑬ 公開 昭和62年(1987)2月20日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 単及び二官能性オリゴフェニレンオキシドの製法

⑰ 特 願 昭61-187011

⑱ 出 願 昭61(1986)8月11日

優先権主張 ⑲ 1985年8月14日 ⑳ 西ドイツ(DE) ㉑ P3529093.5

㉒ 発 明 者 ベーター・タツケ ドイツ連邦共和国デー4150クレーフエルト・ブランデンブルガーシュトラッセ 12

㉓ 発 明 者 ディーター・フライターク ドイツ連邦共和国デー4150クレーフエルト・ハーゼンハイデ 10

㉔ 出 願 人 バイエル・アクチエンゲゼルシャフト ドイツ連邦共和国レーフェルクーゼン(番地なし)

㉕ 代 理 人 弁理士 小田島 平吉

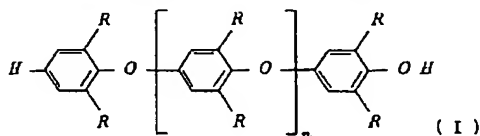
明 細 書

1 [発明の名称]

単及び二官能性オリゴフェニレンオキシドの製法

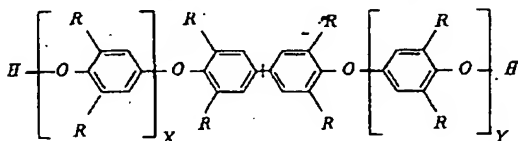
2 [特許請求の範囲]

1. 平均分子量 $\bar{M}_n < 2800$ を有する式(I)



[式中、基 R は互いに独立に水素又は C₁ ~ C₃ アルキルを表わし、そして n は 0 ~ 5 の整数を表わす]

の単官能性及び二官能性オリゴフェニレンオキシド及び平均分子量 $\bar{M}_n < 2800$ を有する式(II)



(II)

[式中、R は式(I)において示した意味を有し、

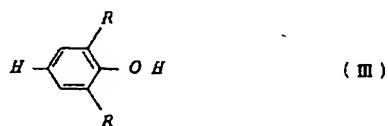
X は 0 ~ 30 の整数を表わし、そして

Y は 0 ~ 30 の整数を表わし、但し

X 又は Y のいずれかは数 0 と異ならねばならない]

のビスフェノールを、フェノールの含酸素ガスによる接触酸化で製造する際に、C₁ ~ C₃ 脂肪族単官能性アルコールを、適当ならば水 1 ~ 30 容積 % を添加して、溶媒として使用する、式(I)及び式(II)の化合物の製造法。

2. 式(III)

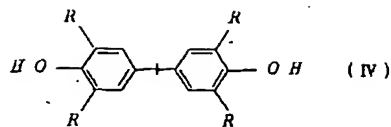


(III)

[式中、R は互いに独立に水素及び C₁ ~ C₃ アルキルを表わす]

のフェノールを用いる特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 式 (IV)



〔式中、Rは互いに独立に水素及びC₁～C₄アルキルを表わす〕

のビスフェノールを用いる特許請求の範囲第1項記載の方法。

4. 式 (III) の1モル当り約2モルの式 (IV) のフェノールを用いる特許請求の範囲第1項記載の方法。

5. 空気を含酸素ガスとして用いる特許請求の範囲第1項記載の方法。

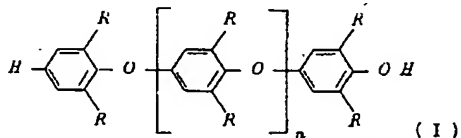
3〔発明の詳細な説明〕

本発明は、フェノールのアルコール中での含酸素ガスによる接触酸化でオリゴフェニレンオキシドを製造する方法に関する。

単官能性及び二官能性オリゴフェニレンオキシドは公知である。それらは例えばアルキル置換フ

ニル、オリゴフェニレンオキシドのアルコールへの溶解性を制御することが可能であり、結果として特別な分子量を選択的な具合に製造することができる。沈殿した物質は例えば吸引濾過によつて容易に除去でき、洗浄によつて精製することができる。

本発明は、平均分子量 $\bar{M}_n < 2800$ を有する式 (I)



〔式中、基Rは互いに独立に水素又はC₁～C₄アルキルを表わし、そしてnは0、1、2、3、4又は5の数を表わす〕

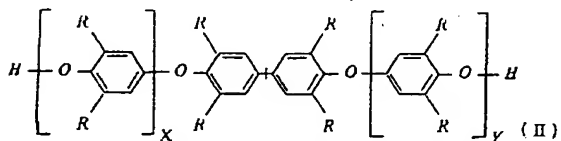
の単官能性及び二官能性オリゴフェニレンオキシド及び平均分子量 $\bar{M}_n < 2800$ を有する式 (II)

エノールを酸素又は含酸素ガスで空間的又は触媒系 (spatial) の存在下に酸化することによつて製造することができる。この方法は例えば米国特許第3,140,675号及び第4,234,706号、そして独逸公開特許第3,308,421号に記載されている。これらの参考文献によると、ハロゲン化された脂肪族及び芳香族化合物がこれらの酸化における溶媒として使用される。

アルコール中での接触酸化によるポリフェニレンオキシドの製造は、独逸公開特許第2,126,434号に開示されている。

言及される溶媒は、単量体及び低重合体及び重合体がそれらに容易に溶解するという欠点を示す。この結果は、酸化の過程において、オリゴフェニレンオキシドが所望の分子量に達してから長い間酸素の作用にさらされているということである。

今回、狭い分子量分布を有するオリゴフェニレンオキシドは、脂肪族C₁～C₄アルコールを溶媒として用いる場合過度な酸化なしに製造できることが発見された。更に水を添加することによつ



〔式中、Rは式 (I) に示した意味を有し、

Xは0～30の整数を表わし、そして

Yは0～30の整数を表わし、但し

X又はYのいずれかは数0と異ならねばならない〕

のビスフェノールを、フェノールの含酸素ガスによる接触酸化で製造する際に、C₁～C₄脂肪族単官能性アルコールを、適当ならば水1～30容積%を添加して、溶媒として使用する、式 (I) 及び式 (II) の化合物の製造法に関する。

好ましくは式 (III) におけるX及びYは互いに独立に数1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14又は15を表わす。

生成するオリゴマーの分子量 (\bar{M}_n) は300から2800、好ましくは500から2000の間である。

本発明の方法に用いられるフェノール類は、例えば、米国特許第3,140,675号と第4,234,706号に、及び独逸特許第3,308,421号に開示されている。好適なフェノールは、好ましくはフェノール性OH基に対してo-位に炭素数1~5のアルキル置換基1~2個を有するもの、例えば2,6-ジメチルフェノールである。

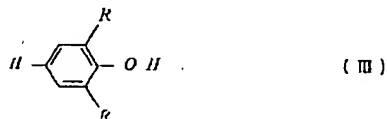
2官能性オリゴフェニレンオキシドを製造するためには、少くとも1つのフェノール例えば3,5,3',5'-テトラメチルピフェノールA(BPA)を同時に使用すべきである。

本発明の方法で使用できる触媒は、通常の公知の触媒、好ましくはハロゲン化銅及び/又はハロゲン化マンガン例えば $CuCl_2$ 、 $CuCl$ 又は $MnCl_2$ であり、通常の公知の共触媒例えばトリエチルアミン又はN-メチルピペリジンのようなアミンが使用できる。本発明に従って使用できる触媒及び共触媒は例えば独逸特許公報第3,308,421号に記述されている。

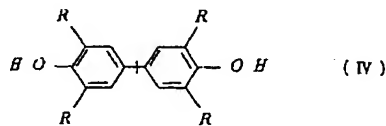
使用される溶媒は炭素数1~15の脂肪族アル

コール例えばメタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール、tert-ブタノール、ペンタノール、又はネオペンチルアルコール、好ましくは炭素数1~4のものであつてよい。

一般式(III)



(式中、Rは式(I)に示した意味を有する)及び式(IV)



(式中、Rは式(I)に示した意味を有する)のフェノール類は本発明の方法で使用される。

本発明の方法は、適当ならば10バーまでの昇圧下に-80~100℃の温度内で行なうこと

ができる。0~+40℃の範囲の温度及び常圧は好適である。

本発明の方法は、最初に触媒及び共触媒を、適当ならば水を同時に用いて選択したアルコール中に入れ、そして酸化を含む酸蒸気、好ましくは空気を用いて行なうことにより遂行される。次いでフェノールを適当ならばビスフェノールと一緒に添加し、オリゴフェニレンオキシドが沈殿するまで酸化を続ける。生成物を吸引濾別し、洗浄する。収率は95%までである。必要ならば触媒系の別の酸化は省略することができる。

必要ならば、触媒を除去するために生成物を再溶解し、再度沈殿させてもよい。溶液を洗浄した後、それを蒸発させることができる。

式(III)のフェノールを用いる場合、式(I)の単官能性ポリフェニレンオキシドが優先的に生成する。

式(III)及び式(IV)のフェノールを本発明の方法で用いる場合、式(II)の2官能性ポリフェニレンオキシドが優先的に生成する。この場合、

式(IV)のフェノール1モル当たり約2モルの式(III)のフェノールを用いることが好適である。

本発明の方法で製造されるオリゴフェニレンオキシドは、例えば種々の他の材料(例えばポリアミド)に対する離脱剤として使用でき、或いは共重合物における共単量体として混入することができる。上述の種類の共重合物は特に良好な加熱下の寸法安定性が特色である。

実施例 1

$CuCl$ 1.5g及びN,N-ジメチル-4-ピピリジン2gを98容積%エタノール(水2%)120mlと一緒に溶解し、空気(50ml/時)を混合物中に30分間通流させた。

2,6-ジメチルフェノール12.2g及びエタノール更に600mlを添加した後、空気の通流を続けた。約5時間後、淡褐色の物質が沈殿しはじめた。更に7時間後、濃密なマッシュ(mash)が生成した。

生成物を吸引濾別し、エタノール50mlで洗浄し、次いで2%水性HCl300mlと共にN、下

で12時間攪拌し、再び吸引ろ過し、完全に水洗し、そして真空乾燥室中70℃で乾燥した。収量は淡黄色の粉末107.5gであつた。

単官能性オリゴフェニレンオキシドの、浸透圧による分子量の決定は \bar{M}_n 1813を示した。

実施例 2

92容量%のエタノールを用いる以外実施例1の反応を繰返した。収量は \bar{M}_n 1521の淡黄色の粉末105.8gであつた。

実施例 3

85%エタノールを用いて実施例1の反応を繰返した。収量は \bar{M}_n 1287のもの108.2gであつた。

実施例 4

97.6%メタノールを用いて実施例1の反応を繰返した。 \bar{M}_n 1392の粉末が106.3g得られた。

実施例 5

イソプロパノール(98.6容量%)を用いた時、収量は \bar{M}_n 1878のもの103.7gであつた。

実施例 6

2官能性オリゴフェニレンオキシドを製造するため、 C_6Cl_4 1.5g及びN,N-ジメチル-4-アミノピリナジンを2gを、90容量%エタノール120mlと一緒に攪拌し、空気(50l/時)を混合物中に30分間通流させた。

次いで2,2-ビス-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロパン28.5g、2,6-ジメチルフェノール97.7g及び90%エタノール600mlを添加し、空気の通流を続けた。13.5時間後に濃密なマツシユが生成した。

実施例1に示したように処理を行なつた。得られた2官能性オリゴフェニレンオキシドは淡黄色の粉末であつた。収量は \bar{M}_n 1248(CH_2Cl_2 中において浸透圧で決定)のもの106.4gであつた。ゲルクロマトグラフィーによる分析は単官能性成分を1.3重量%しか含んでいないことを示した。

特許出願人 バイエル・アクトエンゲルシャフト
代理人 弁理士 小田島 平吉

